분말 코팅을 위한 원자층 증착법

최 석·한정환·최병준*

서울과학기술대학교 신소재공학과

Atomic Layer Deposition for Powder Coating

Seok Choi, Jeong Hwan Han and Byung Joon Choi*

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korea (Received May 31, 2019; Revised June 9, 2019; Accepted June 10, 2019)

Abstract Atomic layer deposition (ALD) is widely used as a tool for the formation of near-atomically flat and uniform thin films in the semiconductor and display industries because of its excellent uniformity. Nowadays, ALD is

being extensively used in diverse fields, such as energy and biology. By controlling the reactivity of the surface, either homogeneous or inhomogeneous coating on the shell of nanostructured powder can be accomplished by the ALD process. However, the ALD process on the powder largely depends on the displacement of powder in the reactor. Therefore, the technology for the fluidization of the powder is very important to redistribute its position during the ALD process. Herein, an overview of the three types of ALD reactors to agitate or fluidize the powder to improve the conformality of coating is presented. The principle of fluidization its advantages, examples, and limitations are addressed.

Keywords: Atomic layer deposition, Coating, Surface modification, Fluidization, ALD reactor.

서 론

원자층 증착법(atomic layer deposition; 이하 ALD)은 화 학적 기상 증착법(chemical vapor deposition, CVD)의 일 종으로, Å 단위에서의 두께 조절이 가능하고 단차 피복성 이 높아 복잡한 형상에서도 균일한 박막을 성장시킬 수 있는 박막 형성 기술이다. ALD 기술은 원료가 되는 기체 상태의 분자를 교대로 주입하여 기판 표면에서의 리간드 교환 반응을 통해 박막을 형성하는 원리이다. 이 때 표면 에 흡착되어 있는 분자와 새로 주입된 분자가 선택적으로 강한 화학적 결합을 하고, 강하게 흡착되지 못한 여분의 기체 분자는 퍼지(purge) 과정을 통해 비활성 기체에 의해 표면에서 제거되는 자기 제어적인 성장(self-regulated growth) 특성으로 인해, 매우 정밀하게 두께를 제어할 수 있다. 이러한 우수한 단차 피복성과 균일성으로 인해 ALD 기술은 극미세화와 고도의 3차원 구조화가 일어나고 반도체 공정에서 필수 불가결한 박막 형성 공정이 되고 있다.

한편 ALD 기술을 이용해 분말 입자 표면을 코팅하여 촉매 물질을 형성하는 기술은, 1992년에 이미 핀란드 Suntola 그룹에 의해 선구적으로 시도된 바 있고, 2000년 대부터 관련 연구가 꾸준히 증가해 왔다[1]. Fig. 1 (a)에 나타낸 바와 같이 코어가 되는 분말 입자를 ALD 리액터 에 장입하고, 전구체 가스와 반응 가스를 주입하여 분말 입자의 표면에서 ALD 반응을 유도한다. 이를 통해 표면 특성이 제어 된 분말 입자를 얻을 수 있다. 이와 같이 가 공된 입자 표면(engineered particle surface)에 대한 개념은 Dupont의 Davies 등에 의해 정립된 바 있다[2]. Fig. 1 (b) 와 같이 코어 분말 입자는 지지체로써 기계적, 열적, 화학 적, 광학적으로 안정하며 용도에 맞는 입자를 선택한다.

- 최 석: 학생, 한정환·최병준: 교수

*Corresponding Author: Byung Joon Choi, TEL: +82-2-970-6641, FAX: +82-2-973-6667, E-mail: bjchoi@seoultech.ac.kr



Fig. 1. (a) Schematics of powder ALD (b) Surface-engineered powder [2].

코어 분말 입자의 표면에 여러 코팅층이 형성된다. 화학적 반응성을 갖는 활성 물질(active ingredient), 안정한 봉지 역할을 하는 장벽층 코팅(barrier coating), 분말 입자의 분 산을 위한 분산 코팅(dispersion coating) 등을 도입할 수 있고, 용도에 따라 촉매 또는 전기 전도성과 같은 기능성 을 부여 하는 나노 입자로 표면을 장식할 수 있다. Dupont 에서는 이러한 개념을 이용해 TiO₂ 염료 표면의 실리카 코팅으로 인한 광안정성 향상, 안티모니가 도핑된 주석 산 화물(Sb-doped SnO₂, ATO) 입자가 장식된 전도성 페이스 트, 항균성 막과 표면 장벽층 코팅으로 인해 지속적으로 천천히 방출되는 약물 등을 개발했다. ALD 기술을 이용 한 분말 입자 코팅은 보다 다양한 크기와 표면 상태를 갖 는 분말 입자에 더욱 정밀하게 균일한 이종막 코팅을 할 수 있어서 가공된 분말 입자 표면을 형성하는 데 적합한 기술이다.

특히 마이크로 단위의 분말 입자가 나노화 되면서, 나노 크기의 물질 제어는 에너지 생성을 위한 화학적 반응성을 높일 수 있어서 에너지 효율을 높이기 위한 방법으로 많 이 쓰이기 시작했고, ALD 기술은 그 특유의 자기 제어적 인 성장 특성과 저온 성장 조건으로 인해 나노 크기 입자 의 표면을 코팅하거나 이종 물질을 형성하는 데 있어서 매우 효율적인 방법으로 제안 되었다. 높은 고종횡비 또는 표면적비를 갖는 나노와이어, 나노튜브, 나노다공체와 같 은 나노 물질, 고온 공정에 약한 폴리머 또는 바이오 물질 과 같은 소프트 물질 등에 ALD 기술을 이용해 저온에서 나노 두께의 박막을 균일하게 입히는 것이 가능하기 때문 이다[3].

그러나 ALD 기술을 이용해 분말 입자를 코팅하는 경우, 2차원에 가까운 반도체 기판 표면과는 달리 분말 입자의 크기와 분포, 형상, 표면 상태, 수분에 의한 입자의 응집 (agglomeration) 등 다양한 입자의 상태가 ALD 박막 형성 에 미치는 영향을 고려한 리액터가 쓰여야 한다. 본 연구 에서는 ALD 코팅 기술을 분말 소재에 적용하기 위해 고 안된 리액터에 관련된 논문들을 반응 장치의 컨셉에 따라 분류하여 정리했다[1, 4]. 이 주제로 발표된 리뷰 논문들을 참고하여, 본 연구에서는 점차 확대되고 있는 관련 최신 연구 결과를 정리했다. 2장에서는 ALD 기술의 분말 소재 코팅을 위한 이슈를 간단히 설명했다. 3장에서는 ALD 반 응 장치의 종류를 분말의 교반 방식에 따라 분류하여 관 련 연구 결과를 정리했다. 4장에서는 분말 소재 분야에서 의 ALD 기술 적용에 대한 응용 분야와 전망을 서술했다.

분말용 ALD 코팅 기술 개요

분말 입자를 ALD를 이용해 코팅하는 경우, 표면적이 크게 증가하게 될 뿐만 아니라, 리액터(reactor) 내에 놓여 있는 입자의 위치에 따라 가스가 확산되어 반응할 수 있 는 양적, 시간적인 농도가 크게 다르다. Fig. 2 (a)는 분말 을 금속 도가니에 넣고 ALD 공정을 하였을 때 나타날 수 있는 농도 구배를 나타낸 모식도이다. 혼입된 분말의 양이 적을 경우에는 분말 코팅 공정이 수월하지만, 분말양이 많 아서 분말의 상위 부분만 전구체에 노출되기 쉬운 경우에 는 전구체의 농도 구배가 발생하여 상위에 있는 분말 입 자만 코팅이 이루어 지는 것을 나타낸 것이다. 따라서, 금 속 도가니에 분말을 넣고 ALD 공정을 실시할 때에는 전 구체의 확산 유로에 따른 농도 구배에 따라 코팅이 가능 한 분말의 비율이 적어지게 되는 문제점을 알 수 있다. Fig. 2 (b)에 나타낸 계산 결과에 따르면, 지름 5 cm 높이 2 cm의 실린더형 도가니에 100 nm 크기의 구형 입자가 균 일하게 채워져 있는 경우의 가스 컨덕턴스를 고려하면, 주 입된 trimethylaluminum(TMA) 전구체 가스가 리액터 상 층부의 입자 표면에서 리액터 바닥의 입자로 확산되기 위

Fig. 2. (a) Schematic of a large amount of powder contained in a metal crucible (b) Representation of coated powder over time in a cylindrical crucible [1].

해 약 27시간이 필요하다[1]. 이 계산 결과가 시사하는 바 는, 전구체의 확산 과정에만 의지해서는 리액터에 각각 배 치된 분말 입자의 표면에 균일하게 전구체를 공급하는 것 이 어렵다는 것이다. 따라서 분말 입자에 고르게 전구체 가스가 도달하여 균일한 코팅막을 형성할 수 있어야 한다. 이러한 문제점을 보완하기 위해 도가니 대신 텅스텐 그 리드를 이용하여 ALD 증착이 되는 분말의 비율을 늘리는 경우도 있었다[5-7]. 하지만, 이 경우에는 한번에 증착 할 수 있는 분말의 양이 적을 뿐만 아니라 작은 크기의 입자 간에 발생하는 liquid bridge 또는 solid bridge에 의해 분 말들이 응집체(agglomerate)로 뭉칠 수 있는 문제가 여전 히 존재한다. Liquid bridge는 분말 표면에 있던 수분들에 의해 생기는 것으로, 공정 중에 국부적으로 일어나는 화학 기상 반응을 통해서 liquid bridge가 solid bridge로 변할 수 있기 때문이다[8, 9]. 온도가 올라갔을 경우에는 liquid bridge가 사라질 수는 있지만, 고온에서는 소결로 인해 분 말 간에 결합을 일으켜서 응집체를 형성할 수도 있다[10]. 그리고 불규칙하고 다공성인 입자에 코팅을 할 경우에는 균일한 증착을 위해서 많은 시간이 필요하게 되는데, 이는 전구체 과다한 소모로 이어 질 수 있다[11]. 이와 같은 문 제들을 해결하기 위해서는 ALD 공정 중에 분말 입자를 교반 시켜 전구체 가스의 확산 유로를 확보하여 ALD 증 착 효율을 증가시켜줄 있는 리액터의 고안이 필요하다.

분말용 ALD 리액터 방식 고안

본 장에서는 분말 입자를 교반 시키기 위해 유동화 시 키는 방법에 따라 ALD 리액터의 타입을 가스 유동화(gas fluidization) 방법, 기계적 유동화(mechanical fluidization) 방법, 회전식 유동화(rotary fluidization) 방식으로 분류했 다. 각 세션에서는 유동화 방식 별로 각 방법의 원리와 장 점, 응용 실례, 그리고 이슈 등을 정리했다.

3.1 가스 유동화 방법

가스 유동화 방법은 유동상 리액터(fluidized bed reactor; 이하 FBR) 안으로 가스를 주입하여 분말 입자의 유동화

를 촉진시키는 방법이다. 가스를 통한 분말 입자의 유동화 는 분말 입자의 하부로 주입되는 유동화 가스의 속도에 의해 분말을 올리려는 힘과 분말의 무게에 의한 아래로 향하는 힘이 같아질 때부터 일어나게 된다. 유동화가 일어 나는 가스의 최소 속도를 최소 유동화 속도(minimum fluidization velocity, U_{mf})라 한다. U_{mf} 값은 분말의 크기, 밀도, 그리고 가스의 종류에 따라 달라질 수 있다[12, 13]. 분말의 유동화가 일어나는 현상은 비발포 유동화(nonbubbling fluidization)와 발포 유동화(bubbling fluidization) 로 크게 나눌 수 있다[13]. 비발포 유동화는 유동화 가스 의 속도가 Umf 보다 클 때 기포가 발생하지 않으면서 분 말 간의 간격이 일정하게 유동화가 일어나고, 분말 간의 간격은 가스 속도에 비례하게 된다. 반면에 발포 유동화의 경우에는 가스로 인한 기포상(bubbling phase)과 유동화 된 입자상(particulate phase)의 두가지 상으로 유동화가 이 루어지게 된다. 기포의 생성도 일정 속도 이상의 가스가 필요한데, 이때의 최소 가스 속도를 최소 기포 속도 (minimum bubbling velocity, Umb)라 한다. 비발포 유동화 의 경우에는 가스의 속도에 따라 분말이 균일하게 유동화 될 수 있는 반면, 발포 유동화의 경우에는 기포의 형성으 로 인해 분말의 균일한 유동화가 방해 받을 수 있다. 따라 서, 가장 이상적인 유동화는 비발포 유동화 일 때 이루어 질 수 있다.

Geldart 등의 연구진은 분말 입자의 밀도와 입자 간 응 집력에 따라 Fig. 3 (a)와 같이 크게 4가지 타입으로 나누 었다[13-17]. 타입 A는 분말의 밀도가 작고 가벼워서 U_{mf} < U_{mb} 인 경우로 크래킹용 촉매(cracking catalyst)를 예로 들 수 있다. 타입 B는 비교적 밀도가 크고 무거워서 U_{mf} $\approx U_{mb}$ 인 경우로 모래를 예를 들 수 있다. 타입 C는 밀가 루나 시멘트처럼 강한 응집력(cohesive force)를 가지고 있 는 매우 미세한 입자로 유동화가 어렵고, 타입 D는 자갈 이나 커피콩 같이 고밀도이면서 입자가 큰 경우로써, 유동 화를 위해서 매우 높은 가스의 속도를 필요로 한다. 4가지 의 타입 중에서, 타입 A의 경우가 유동화 가스의 속도를 조절함에 따라서 $U_{mf} < U < U_{mb}$ 인 조건에서 비발포 유동 화 상태가 가능하므로, ALD 기술 적용의 관점에서 가장 이상적인 유동화 입자라고 할 수 있다.

FBR에 사용된 기술은 ALD 리액터로 쓰이기 전부터 존 재하였는데, 많은 양의 나노 분말을 유동화 시키는 이 기 술을 응용하기위해 Wank 등의 연구진이 전구체 주입구를 설치하면서 ALD 리액터로 쓰이게 되었다.[18] ALD 코팅 을 위해 고안된 FBR 리액터의 모식도는 Fig. 3 (b)에서 확 인할 수 있다[19]. 실린더형의 리액터 안에 분말 입자가 담겨 있으며, 실린더 하부의 주입구에서 분출되는 N₂ 가 스와 전구체 가스를 조절하여 분말 입자의 코팅을 진행한



Fig. 3. (a) Simplified diagram showing Geldart's classification of powders (ρ_p : density of particles, ρ_g : density of gas) [4] (b) Schematic of fluidized bed reactor [1].

다. 이 FBR을 사용해 여러 형태의 나노 분말 입자에 Al₂O₃ 막을 코팅 했는데, 구 형상의 SiO₂, TiO₂ 등의 산화물 입자 뿐만 아니라, 탄소 나노 튜브(single wall nanotube), 철(Fe), 붕소 질화물(BN), 또는 polymethyl methacrylate (PMMA)와 같은 폴리머 입자의 표면에도 균일한 Al₂O₃ 막이 형성된 것을 확인할 수 있었다[19].

FBR을 사용한 ALD 리액터의 이슈는 크게 두 가지다. 앞서 가스 유동화 입자 모델에서 살펴 본 바와 같이 가스 유동화가 가능한 분말 입자는 밀도가 낮고 크기가 작은 입자들로 제약이 있다. 입자의 크기가 수십 ~ 수백 마이크 로 단위로 크거나 금속과 같이 밀도가 높을 경우에는 가 스 유동화가 어려워 FBR 방식을 사용하는 데 제한이 있 을 수 있다. 또한 분말 입자의 크기가 균일하지 않게 되면 유동화된 입자의 분포가 크기에 따르게 되고, 이는 밀도와 크기가 큰 입자일 수록 상대적으로 유동화가 잘 이루어지 지 않아 ALD 증착률이 낮을 수 있다. 다음 이슈로는 리 액터 안으로 계속되는 유동화 가스의 주입에 의해 전구체 의 농도를 묽게 할 수 있다는 점이다[20]. 이는 전구체가 리액터 내부에 머무는 지정된 시간동안 분말표면에 흡착 되지 못하는 문제점으로 이어 질 수 있다. 전구체 확산과 유동화가 잘 이루어 지기 위해 가스 속력을 증가 시키게 되면 전구체 농도 문제는 더욱 악화되게 된다. 이를 보완 하고자 전구체의 펄스 시간을 늘리게 되고, 이는 다시 전 구체의 더 큰 손실로 이어질 수 있다.

3.2 기계적 유동화 방법

기계적 유동화 방법은 기계적 진동(mechanical vibration) 이나 음향파(acoustic wave), 또는 조대 입자(coarse particle) 를 사용해 코팅하고자 하는 분말 입자를 유동화 시키는 방법이다. 기계적 유동화를 위해 가스 주입 장치가 아닌 추가적인 외부 장치가 필요하다. 기계적 진동을 위해 진동 모터가 분말 입자를 싣는 도가니 또는 카트리지 하부에 설치되기도 하고, 음향파를 형성하기 위해 음향 스피커가 이용되기도 한다[21-23]. 기계적 진동은 진폭과 주파수를 통해 조절이 가능한데, 공정 중에는 진폭보다는 주파수에 의해 영향을 더 받는 것을 확인하였다[24, 25]. 음향파의 경우에는 음향의 주파수와 데시벨(decibel)로 조절이 가능 하며, 정현파(sinusoidal wave)와 삼각파(triangular wave) 를 이용할 때 효과적인 응용이 가능하다. 조대 입자는 볼 밀링 장치에서 사용되는 것과 같은 원리로 기계적인 움직 임에 의해 분말 입자의 응집체를 분쇄 시켜 주는 역할을 한다. 조대 입자를 리액터 내에서 분말 입자와 교반 시키 기 위해서는 추가적으로 조대 입자를 움직여 주는 장치가 요구 된다. 조대 입자가 자성을 띌 경우, 외부 자기장을 이 용해 조대 입자의 움직임을 조절하는 것도 가능하다.

기계적 진동을 통해 분말을 유동화하여 ALD 코팅에 적 용한 사례로, Park 등의 연구진은 high-surface-area acetylene black(HSAB) 분말에 Al₂O₃ 막을 코팅한 결과를 발표하였다[26, 27]. Fig. 4 (a)에 나타난 바와 같이, 분말 이 장입된 porous stainless steel cylinder 하부에 있는 진 동 장치를 이용해 기계적 진동을 가할 수 있었다. 실험에 쓰인 전구체는 TMA와 물이고, 질소 가스가 퍼지 가스로 쓰였다. 진동은 각각의 전구체가 퍼지되기 5초전부터 시 작하여 퍼지가 끝난 후 5초까지 가하였다. 또한, 라인 퍼 지를 하는 동안에는 30초 간격으로 2초간 진동을 가하였 다. Fig. 4(b), (c)는 70 ALD 사이클을 기준으로 진동수를 각각 90, 141 Hz를 가하였을 때의 TEM 사진이다. 진동수 가 높았을 때 더욱 두꺼운 Al₂O₃ 막이 형성된 것을 볼 수 있다. Fig. 4(d)에 나타낸 진동수에 따른 TEM-EDS 분석 에서의 Al 조성과 같이, 진동수가 증가할수록 Al의 비율 이 증가함을 확인할 수 있다.

한편 가스 유동화 방법만을 사용하여 증착 할 때, 가스



Fig. 4. Schematic of vibration ALD. TEM images HSAB particles coated with 70 cycles Al₂O₃ conducted at (b) 90 Hz and (c) 144 Hz (d) Atomic concentration of Al measured by EDS [26].

의 주입만으로는 분말의 유동화가 충분하지 않은 경우가 있기 때문에, 이를 보완하기 위해 가스 유동화와 기계적 유동화가 결합되어 쓰이기도 한다. Fig. 3 (b)에 나타낸 가 스 유동화 방식의 FBR에 기계적 교반을 위한 임펠러가 설치된 것을 볼 수 있다[19]. 임펠러가 휘젓는 기계적 교 반은 분말이 응집체로 덩어리 지는 것을 방지해주고 각각 의 분말이 전구체에 골고루 노출이 되도록 도와준다[28].

기계적 진동이나 음향파를 FBR에 가하였을 때 최소 유 동화 속도인 U_{mf} 값이 줄어든 것을 볼 수 있는데, 이를 통 해 외부 진동 장치가 분말 유동화에 영향을 주는 것을 확 인 할 수 있다. 하지만, 이 경우에도 전구체의 농도 문제 라는 단점이 존재한다[20]. 또한 바닥에 위치한 진동원에 가까울수록 크기가 큰 입자들이 분포하여 진동에 의한 유 동화 경우에는 실린더 기둥의 높이에 따라 다른 크기의 입자가 유동화를 일으키는 모습을 보였다[29, 30]. 따라서 진동수와 입자의 크기에 따라 코팅 막의 두께가 영향을 받을 수 있다.

3.3 회전식 유동화 방법

가스 유동화를 이용한 FBR의 단점을 보완하기 위해, McCormick 등의 연구진은 가스를 이용하지 않고 분말을 유동화 시키는 회전식 리액터(rotary reactor)를 고안하였 다[31]. 회전식 리액터는 전구체의 정적 노출(static exposure) 과 회전을 통해 분말의 표면에 전구체를 더 많이 노출시 켜 증착의 효율성을 향상시키고자 개발된 것이다. 회전식 리액터는 Fig. 5 (a)에 나타낸 것과 같이 구성이 되어 있 는데, 다공성 금속 실린더(porous metal cylinder)에 분말을 넣고 ALD 공정을 하게 된다. 이 때, 실린더 내부에 있는 분말들은 Fig. 5 (b)와 같이 점성 저항, 중력, 그리고 원심 력에 의해 움직이게 된다. 분당 회전수(rotation per minute, RPM)에 의해 좌우되는 원심력은 분말의 응집 크기에 영 향을 줄 수 있는데, 예로 원심력이 중력 가속도 보다 클 때에는 증착을 방해하는 고리모양의 입자(annular particle) 가 리액터의 벽에 형성될 수 있다.

한편 Manandhar 등은 회전식 리액터를 이용해 다양한 크기의 분말에 Al₂O₃를 증착한 결과, 분말의 크기에 따라 증착률이 상이한 특성을 보였다[32]. Fig. 6 (a), (b)에 나 타낸 바와 같이, 각각 54 nm 크기의 텅스텐 입자에 52사 이클, 85 nm 크기의 입자에 80사이클, 340 nm 크기의 입 자에 82사이클, 그리고 970 nm 크기의 입자에 83사이클의 Al₂O₃를 각각 증착한 결과, 입자 크기가 작을수록 증착률 이 증가함을 확인할 수 있었다. 이에 대한 설명으로 입자



Fig. 5. (a) Schematic of rotary reactor (b) Forces on particles in the rotary reactor [31].



Fig. 6. Graph of growth-per-cycle as a function of (a) samples 54, 85, 340, 970 nm and (b) substrate particle size in the powders. TEM images of samples: (c) 54 nm, (d) 85 nm, (e) 340 nm, and (f) 970 nm [33].

의 크기가 작을수록 곡률 반경이 작아서 표면 반응성이 높아진다는 것, 입자가 작을수록 퍼지 시간 동안 제거되지 않은 수분들이 많아 CVD 반응이 일어나서 증착률을 향상 시켰기 때문이라는 두가지 이유를 제시했고, 후자의 가능 성이 높다고 결론 지었다. 이와 같이 회전식 리액터에서는 제거가 되지 않은 수분이 liquid bridge로 작용하여 CVD 반응을 일으켜 입자를 응집체로 만들 가능성이 있다.

Detavernier 등의 연구진은 다른 방식의 회전식 리액터 를 개발하였다[33]. 유동화 방식은 기존의 회전식 리액터 와 동일하나, 플라스마 강화 ALD(plasma-enhanced ALD) 를 이용한다는 차이점을 가지고 있다. 플라스마 강화 방식 의 ALD는 RF 코일을 이용하여 플라스마를 유도, 전구체 가스를 이온화 시켜 증착하는 ALD 방식이다. 기존의 ALD는 기판을 가열하여 열에너지에 의한 활성화 에너지 를 얻어 증착하는 방법인데, 플라스마 강화 ALD 방식을 사 용하게 되면, 보다 낮은 기판 온도에서도 ALD 반응에 필요 한 활성화 에너지를 플라스마로부터 얻을 수 있다. 따라서, 플라스마 강화 방식의 ALD는 더 낮은 온도와 넓은 온도 범 위에서 ALD 박막 증착이 가능하다는 장점이 있다[33-35]. 이와 같이 회전식 리액터는 유동화 가스가 필요하지 않 으며, 일반적인 열 방식의 ALD와 플라즈마 강화 방식의

ALD를 이용할 수 있기 때문에 비교적 다양한 입자들을 다룰 수 있다[33]. 그러나, 표면의 활성이 높은 경우[36]나 크기와 밀도가 작은 입자의 경우[32]에는 수분 제거가 어 려워져서, 제거되지 않은 수분에 의해 생긴 liquid bridge 가 불필요한 CVD 반응이 생길 수 있는 문제점이 있다.

4. 분말용 ALD의 응용 및 전망

분말 소재의 ALD 코팅은 다양한 분야에 적용되고 있다.



Fig. 7. Application of ALD in energy storage applications: (a) conductive current collector growth, (b) deposition of active material on various current collectors, (c) formation of conformal protective shells (coatings), (d) fabrication of thin film and 3D solid-state batteries, and (e) surface coatings on separator membranes [38].

연료 전지(fuel cell)를 위한 촉매 형성, 이차 전지용 전극 소재의 코팅, 에너지 저장을 위한 고정전용량 커패시터, 가스 분리막, 태양 전지를 위한 전극 물질 및 전하 수송층 형성 등 에너지 변환 및 저장 분야에 적용된 많은 연구 결 과가 발표된 바 있다. Fig. 7에는 에너지 저장 분야에서 ALD를 이용한 분말 소재 코팅이 적용된 요소 기술을 요 약해서 보여 주고 있다[37].

뿐만 아니라, 물분해를 위한 광촉매 물질 형성, 열전 재 료를 위한 초격자성 물질 형성, 커터로 쓰이는 다이아몬드 분말의 내부식성, 내마모성 향상을 위한 표면 코팅, 의약 성분의 안정화를 위한 표면 코팅 등 그 응용 분야가 더욱 다양화 되고 있다[4].

ALD 코팅은 균일한 막 형성 뿐만 아니라 아일랜드 형 태의 이종 입자도 형성이 가능하다. 특히 Pt, Ru, Pd과 같 은 귀금속 촉매 물질을 ALD 기술을 이용해 산화물이나 실리콘, 또는 여러 탄소 동소체와 같은 소수성 물질 표면 위에 성장시킬 경우, 초기 핵 형성이 억제되기 때문에 아 일랜드 형태의 핵 형성이 일어나고, 나노 입자 형태로 성 장하게 된다. 이는 귀금속 촉매의 표면적비를 증가시켜 반 응성을 높일 수 있고, 단가가 높은 귀금속 소모량을 최소 화할 수 있어서 효율을 극대화시킬 수 있는 방법이다. 이 러한 귀금속 촉매 형성 기술은 연료 전지, 리튬 이온 전지, 태양 전지, 물 분해를 위한 광촉매 등에 적용되었다.

ALD 기술을 이용한 분말 코팅에 대한 수요가 늘어감에 따라 다양한 크기와 구조, 표면 상태를 갖는 분말에 대한 ALD 코팅 연구가 확장되고 있다. 본 연구를 통해 살펴 본 가스 유동화 방식, 기계적 유동화 방식, 회전식 유동화 방 식의 리액터가 갖는 각각의 장·단점과 코팅하고자 하는 분 말 입자의 크기, 밀도, 표면적, 표면 상태 등이 잘 매치가 되는지 고려해야 한다. 가장 최근에 도입된 회전식 유동화 방법의 경우 전구체 주입 후 밀폐된 상태에서 회전 교반 을 통해 분말 입자 표면에 전구체 분자가 흡착할 수 있는 시간을 충분히 주어 전구체의 소모량을 줄여 주는 효율적 인 ALD 반응을 일으킬 수 있다는 장점이 있다. 여기에 더 해 원격 플라스마 장치를 이용한 플라스마 강화 ALD 방 식을 적용하거나, 기계적 유동화 방식을 접목해 기계적 진 동이나 음향, 외부 자기장을 이용한 조대 입자의 교반도 추가적으로 적용할 수 있을 것이다.

향후 분말 코팅을 위한 ALD 리액터 개발은 양산성을 갖기 위해 스케일을 키워야 하고, 분말과 공정 간의 상호 오염을 막기 위해서는 분말 회수와 리액터 세척이 용이한 구조가 되어야 할 것으로 예상된다. 반도체 및 디스플레이 양산 공정에서 검토되고 있는 공간 분할 방식의 ALD 방 식을 분말용 ALD 리액터에 적용하여, 유동화된 분말 입 자를 전구체 주입/퍼지/반응가스/퍼지 영역으로 통과 시켜 코팅된 입자를 형성하는 방식도 양산성 측면에서 고려해 볼 만 할 것으로 생각된다.

감사의 글

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으 로 수행되었습니다.

References

- D. Longrie, D. Deduytsche and C. Detavernier: J. Vac. Sci. Technol., A, **32** (2014) 010802.
- [2] R. Davies, G. A. Schurr, P. Meenan, R. D. Nelson, H. E. Bergna, C. A. S. Brevett and R. H. Goldbaum: Adv. Mater., 10 (1998) 1264.
- [3] D. H. Kim and B. J. Choi: J. Korean Powder Metall. Inst., 23 (2016) 170.
- [4] S. Adhikari, S. Selvaraj and D. H. Kim: Adv. Mater. Interfaces, 5 (2018) 1800581.
- [5] J. D. Ferguson, A. W. Weimer and S. M. George: Thin Solid Films, 371 (2000) 95.
- [6] J. D. Ferguson, A. W. Weimer and S. M. George: Chem. Mater., 12 (2000) 3472.
- [7] J. D. Ferguson, A. W. Weimer and S. M. George: Appl. Surf. Sci., 162 (2000) 280.
- [8] D. M. King, X. Liang, P. Li and A. W. Weimer: Thin Solid Films, **516** (2008) 8517.
- [9] J. P. K. Seville, C. D. Willett and P. C. Knight: Powder Technol., 113 (2000) 261.
- [10] P. C. Knight, J. P. K. Seville, H. Kamiya and M. Horio: Chem. Eng. Sci., 55 (2000) 4783.
- [11] K. L. Pickrahn, S. W. Park, Y. Gorlin, H. B. R. Lee, T. F. Jaramillo and S. F. Bent: Adv. Energy Mater., 2 (2012) 1269.
- [12] J. Baeyens and D. Geldart: Chem. Eng. Sci., 29 (1974) 255.
- [13] M. J. Rhodes: Introduction to Particle Technology, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (2008).
- [14] A. R. Abrahamsen and D. Geldart: Powder Technol., 26 (1980) 35.
- [15] J. R. van Ommen, J. M. Valverde and R. Pfeffer: J. Nanopart. Res., 14 (2012) 737.
- [16] D. Geldart: Powder Technol., 6 (1972) 201.
- [17] D. Geldart: Powder Technol., 7 (1973) 285.
- [18] J. R. Wank, S. M. George and A. W. Weimer: J. Am. Ceram. Soc., 87 (2004) 762.
- [19] D. M. King, J. A. Spencer, X. Liang, L. F. Hakim and A. W. Weimer: Surf. Coatings Technol., 201 (2007) 9163.

- [20] J. D. Ferguson, K. J. Buechler, A. W. Weimer and S. M. George: Powder Technol., 156 (2005) 154.
- [21] C. Zhu, G. Liu, Q. Yu, R. Pfeffer, R. N. Dave and C. H. Nam: Powder Technol., 141 (2004) 119.
- [22] Q. Guo, H. Liu, W. Shen, X. Yan and R. Jia: Chem. Eng. J., 119 (2006) 1.
- [23] S. Kaliyaperumal, S. Barghi, J. Zhu, L. Briens and S. Rohani: Powder Technol., 210 (2011) 143.
- [24] X. Liang, K. S. Barrett, Y. B. Jiang and A. W. Weimer: ACS Appl. Mater. Interfaces, 2 (2010) 2248.
- [25] D. Barletta and M. Poletto: Powder Technol., 225 (2012) 93.
- [26] S. W. Park, J. W. Kim, H. J. Choi and J. H. Shim: J. Vac. Sci. Technol., A, 32 (2014) 01A115.
- [27] L. F. Hakim, J. Blackson, S. M. George and A. W. Weimer: Chem. Vap. Deposition, 11 (2005) 420.
- [28] D. M. King, X. Liang, Y. Zhou, C. S. Carney, L. F. Hakim, P. Li and A. W. Weimer: Powder Technol., 183 (2008) 356.
- [29] J. Yang, T. Zhou and L. Song: Adv. Powder Technol., 20 (2009) 158.
- [30] S. Kaliyaperumal, S. Barghi, L. Briens, S. Rohani and J. Zhu: Particuology, 9 (2011) 279.
- [31] J. A. McCormick, B. L. Cloutier, A. W. Weimer and S. M. George: J. Vac. Sci. Technol., A, 25 (2007) 67.
- [32] K. Manandhar, J. A. Wollmershauser, J. E. Boercker and B. N. Feigelson: J. Vac. Sci. Technol., A, 34 (2016) 021519.
- [33] D. Longrie, D. Deduytsche, J. Haemers, K. Driesen and C. Detavernier: Surf. Coatings Technol., 213 (2012) 183.
- [34] J. Musschoot, J. Dendooven, D. Deduytsche, J. Haemers, G. Buyle and C. Detavernier: Surf. Coatings Technol., 206 (2012) 4511.
- [35] S. E. Potts and W. M. M. Kessels: Coord. Chem. Rev., 257 (2013) 3254.
- [36] Y. S. Jung, A. S. Cavanagh, L. A. Riley, S. H. Kang, A. C. Dillon, M. D. Groner, S. M. George and S. H. Lee: Adv. Mater., 22 (2010) 2172.
- [37] X. Wang and G. Yushin: Energy Environ. Sci., 8 (2015) 1889.